

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05:546.78–31:546.73:544.526.5

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА, ДОПИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2023 г. Г. С. Захарова^а, *, Н. В. Подвальная^а, Т. И. Горбунова^б, М. Г. Первова^б

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Гидротермальным методом синтеза получен твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы Co_xWO_3 , где $0.01 \leq x \leq 0.09$. Установлено, что область гомогенности по иону-допанту зависит от pH рабочего раствора. Установлено, что при pH 2.3 образуются твердые растворы внедрения с максимальным содержанием Co^{2+} . Наибольшей удельной поверхностью, равной $38.6 \text{ м}^2/\text{г}$, обладает Co_xWO_3 с морфологией, подобной нитям диаметром $\sim 40 \text{ нм}$, полученный при pH 2.3. Показано, что ключевым параметром, определяющим стабильность кристаллической структуры Co_xWO_3 , является наличие ионов аммония в гексагональных каналах кристаллической решетки. Использование синтезированных образцов в качестве фотокатализаторов окисления 1,2,4-трихлорбензола под действием УФ-облучения характеризуется высокой конверсией хлорарена и низкой селективностью с образованием широкого круга органических соединений, в том числе безхлорных.

Ключевые слова: оксид вольфрама, допирование, кобальт, гидротермальный синтез, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602127, **EDN:** FMYUIV

ВВЕДЕНИЕ

Оксид вольфрама(VI) как полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны 2.6–3.25 эВ [1] привлекает внимание исследователей благодаря уникальной химической инертности в широком диапазоне pH, низкой токсичности, плотности (19.3 г/см^3), сопоставимой с плотностью золота (19.32 г/см^3). Стехиометрический WO_3 существует в нескольких полиморфных модификациях, область существования которых определяется температурой: моноклинная фаза II $\epsilon\text{-WO}_3$ ($< -43^\circ\text{C}$), триклинная фаза $\delta\text{-WO}_3$ ($-43\text{--}17^\circ\text{C}$), моноклинная фаза I $\gamma\text{-WO}_3$ ($17\text{--}330^\circ\text{C}$), орторомбическая фаза $\beta\text{-WO}_3$ ($330\text{--}740^\circ\text{C}$), тетрагональная фаза $\alpha\text{-WO}_3$ ($> 740^\circ\text{C}$), кубическая фаза $c\text{-WO}_3$ ($> 900^\circ\text{C}$) и метастабильная гексагональная фаза $h\text{-WO}_3$ [2, 3]. Триоксид вольфрама, являясь полифункциональным материалом, может быть использован в качестве электродного материала химических источников тока и суперконденсаторов, высокочувствительного газосенсорного материала, фотопротектора, стекла с управляемой прозрачностью (smart windows) [4–8]. Высокая адсорбционная способность в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, фото- и термостабильность обу-

словливают возможность использования WO_3 как фотокатализатора [9, 10]. Однако стехиометрический триоксид вольфрама проявляет низкую фотокаталитическую активность. Это объясняется низкой эффективностью фотогенерированных электронов, присутствующих в зоне проводимости WO_3 , восстанавливать адсорбированные молекулы кислорода с образованием свободных радикалов супероксидного аниона O_2^- [11, 12]. Действительно, значение края зоны проводимости WO_3 , равное примерно +0.5 В относительно потенциала нормального водородного электрода, по сравнению с потенциалом восстановления кислорода ($\text{O}_2/\text{O}_2^- = -0.33 \text{ В}$ относительно потенциала нормального водородного электрода) имеет более положительный редокс-потенциал. Это приводит к агрегации генерируемых электронов на поверхности полупроводника WO_3 , увеличению скорости рекомбинации генерируемых электронно-дырочных пар и, как следствие, низкой эффективности фотолиза. Очевидно, что главной задачей, решение которой позволит повысить фотокаталитические характеристики WO_3 , является изменение электронной структуры соединения,

препятствующей высокой скорости рекомбинации генерируемых носителей заряда, а также повышающей край зоны проводимости.

Одним из подходов в модификации электронной структуры и улучшения фотокаталитических свойств соединения является допирование матрицы хозяина ионами переходных металлов [13–15]. Допирование ионами переходных металлов приводит к генерированию множества кислородных вакансий, выполняющих роль ловушек носителей заряда [16]. Из-за близости ионных радиусов Co^{2+} (0.79 Å) и W^{6+} (0.74 Å) [17] наиболее предпочтительным среди ионов переходных металлов является кобальт [18–20]. Так, при использовании WO_3 , допированного 5% Co^{2+} , фотокаталитическая деградация метилового красного $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ под действием видимого света увеличивается до 90% по сравнению с недопированным WO_3 [18]. WO_3 , допированный Co^{2+} , может быть получен гидротермальным [21, 22], сольватермальным [23], микроволновым [24, 25] методами, а также методами спрей-пиролиза [26] и электроспиннинга [27].

Целью настоящей работы является определение условий синтеза WO_3 , допированного Co^{2+} , позволяющего увеличить область гомогенности по иону-допанту, а также изучение влияния степени допирования на структурные, морфологические, оптические и фотокаталитические свойства продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали паравольфрамат аммония тетрагидрат $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хлорид кобальта гексагидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “х. ч.” и 1 М раствор соляной кислоты HCl . Для получения оксида вольфрама, допированного ионами кобальта состава Co_xWO_3 ($0.01 \leq x \leq 0.09$), использовали гидротермальный метод синтеза. Для этого готовили реакционные растворы в молярном соотношении в пересчете на металл $\text{Co} : \text{W} = (0–0.1) : 1$, затем при перемешивании по каплям добавляли 1 М раствор соляной кислоты до установления pH раствора 1–2.5. Реакционную смесь помещали в автоклав Parr 4744 (Parr Instrument Company), нагревали до 180°C, выдерживая при давлении ~9 атм. в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Идентификацию фазового состава выполняли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å). Содержание кобальта в конечном продукте определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TI-TAN (Bruker AXS). Морфологию порошков изу-

чали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum One B (Perkin–Elmer) в пасте с вазелиновым маслом. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре in Via Reflex (Renishaw) с использованием твердотельного лазера RL532-08 с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт. Спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра регистрировали на спектрометре UV-2600 (Shimadzu). Текстульные характеристики (площадь удельной поверхности, пористость) соединений измеряли на анализаторе низкотемпературной адсорбции азота Gemini VII (Micromeritics).

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов изучали на примере реакции окисления 1,2,4-трихлорбензола (1,2,4-ТХБ) (99%, Alfa Aesar). Для этого в кварцевый реактор, расположенный на расстоянии 10 см от ртутно-кварцевой лампы ДРТ-240 (240 Вт, 70 В, $\lambda = 240–320$ нм) и снабженный водным холодильником для конденсации низкокипящих продуктов фотодегradации, вносили 5 ммоль 1,2,4-ТХБ в 50 мл метанола и 0.5 ммоль порошка Co_xWO_3 . Для количественной оценки полноты протекания фотокаталитической реакции проводили отбор проб из реактора через каждые 25 ч. Для установления отсутствия фотокаталитической деструкции без облучения образцы синтезированных катализаторов с добавлением 1,2,4-ТХБ в метаноле помещали в темноту на 100 ч. Идентификацию продуктов фотолиза осуществляли с помощью газового хроматографа – масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение фазового состава образцов, допированных ионами кобальта, было выполнено с помощью метода РФА (рис. 1). Первоначально было определено значение pH реакционного раствора, при гидротермальной обработке которого формируется однофазный $h\text{-WO}_3$, являющийся веществом–“хозяином”. Установлено, что образование WO_3 гексагональной сингонии (ICDD 85-2460) наблюдается в интервале pH 1.6–2.3. При pH < 1.6 в продуктах гидротермальной обработки в качестве примеси фиксируется $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 87-1203), а при pH > 2.3 не наблюдается формирования какого-либо осадка (рис. S1). Поэтому гидротермальный синтез WO_3 , допированного ионами кобальта, проводили обработкой реакционных растворов при пограничных значениях pH 1.6 и 2.3.

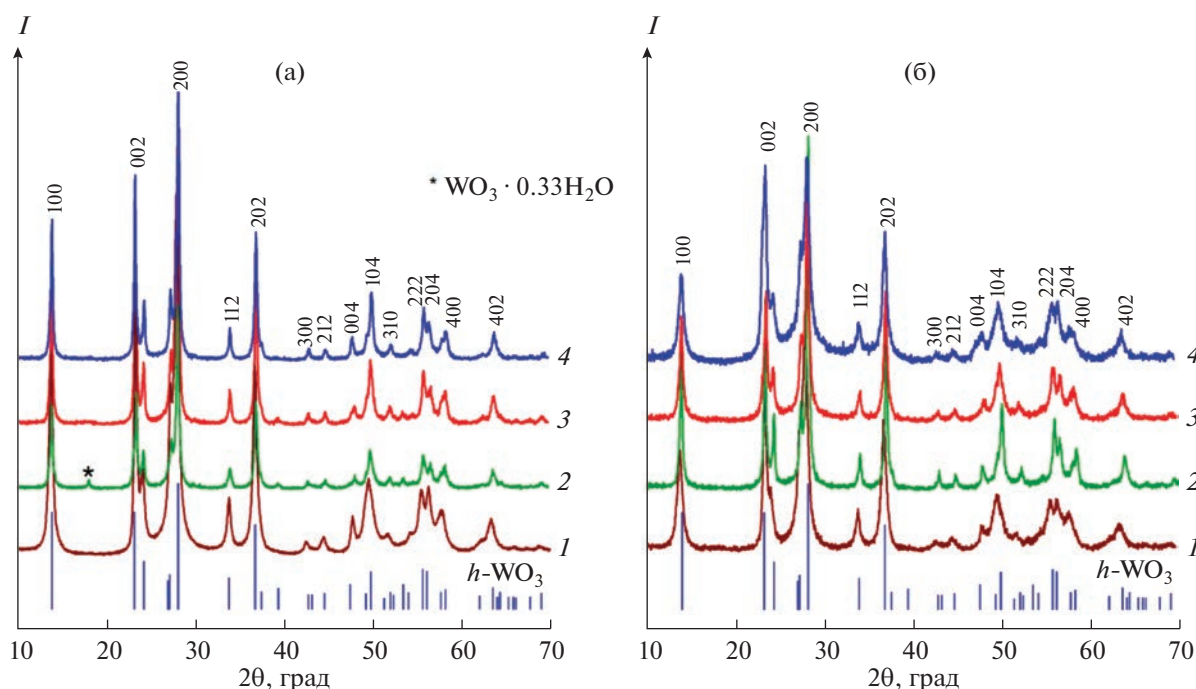


Рис. 1. Дифрактограммы порошков Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 (а), где $x = 0$ (1), 0.05 (2), 0.06 (3), 0.08 (4), и pH 2.3 (б), где $x = 0$ (1), 0.01 (2), 0.06 (3), 0.09 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для $h\text{-WO}_3$ (ICDD 85-2460).

Согласно РФА, при использовании реакционной смеси с pH 1.6 образуется твердый раствор внедрения на основе гексагональной модификации триоксида вольфрама состава Co_xWO_3 , где $x \geq 0.06$ (рис. 1а). С уменьшением содержания кобальта в реакционной смеси ($x < 0.06$) в продуктах автоклавной обработки появляется в качестве примеси $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. Гидротермальный синтез с использованием реакционной смеси при pH 2.3 приводит к образованию твердого раствора внедрения состава Co_xWO_3 , где $x \geq 0.01$ (рис. 1б). При этом методом РФА не удалось корректно установить верхнюю границу области гомогенности Co_xWO_3 по ионам кобальта. Только исследование зависимостей изменения параметров кристаллической решетки для синтезированных соединений позволило уточнить положение верхних границ областей гомогенности по внедряемому катиону (рис. 2). Области существования твердого раствора внедрения состава Co_xWO_3 , полученного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6 и 2.3, определены как $0.06 \leq x \leq 0.08$ и $0.01 \leq x \leq 0.09$ соответственно. Вероятно, кислотность реакционного раствора является ключевым параметром, определяющим область гомогенности по иону-допанту в твердых растворах внедрения на основе $h\text{-WO}_3$. При этом уменьшение кислотности рабочего раствора позволяет синтезировать Co_xWO_3 с более широкой концен-

трационной областью существования твердого раствора.

С использованием уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов Co_xWO_3 , полученных обработкой реакционных смесей при pH 1.6 и 2.3. Установлено, что средний размер кристаллитов Co_xWO_3 , синтезированного гидротермальной обработкой реакционных растворов при pH 1.6, практически не зависит от содержания кобальта в конечном продукте и равен 25–30 нм. Тогда как для Co_xWO_3 , полученного из реакционных растворов с pH 2.3, средний размер кристаллитов уменьшается с ростом содержания кобальта в образцах от 30 до 15 нм. Полученные результаты согласуются с литературными данными и свидетельствуют о влиянии легирования ионами кобальта на процесс структурообразования соединения [20].

По данным СЭМ, морфология WO_3 , допированного Co^{2+} , определяется кислотностью рабочего раствора, подвергающегося автоклавной обработке. Соединение Co_xWO_3 , синтезированное при pH 1.6, в пределах установленной области гомогенности по кобальту, образовано частицами стержневой морфологии длиной до 400 нм и диаметром ~50 нм, агломерированными в шарообразные ансамбли диаметром 4–5 мкм (рис. 3а). Увеличение pH реакционной смеси до 2.3 (независимо от содержания кобальта в образцах) при-

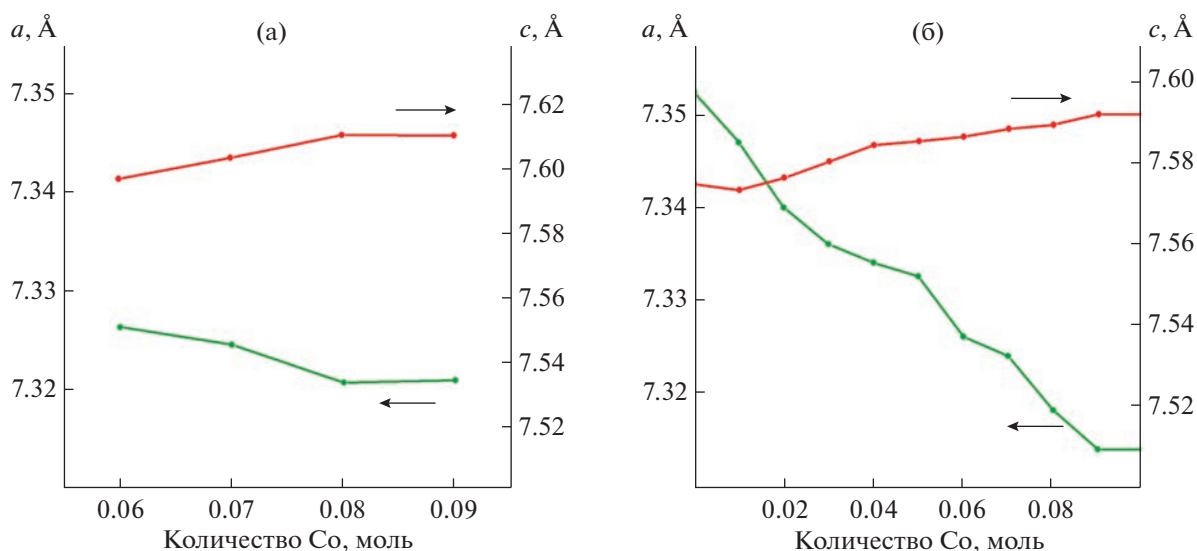


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки для Co_xWO_3 , синтезированного при pH 1.6 (а) и 2.3 (б).

водит к формированию конечного продукта в виде нанонитей диаметром ~ 40 нм, свернутых в клубки диаметром 8–10 мкм (рис. 3б). Чистота синтезированных продуктов и отсутствие каких-либо посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом на примере образца $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$, синтезированного при pH 2.3 (рис. 3в).

На рис. 4 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости образцов Co_xWO_3 с максимальным содержанием кобальта, синтезированных гидротермальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3. Полученные изотермы сорбции относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3 [28]. Такое поведение характерно для образцов, состоящих из плоскопараллельных частиц, имеющих щелевидные поры. Согласно результатам исследования низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (pH 1.6) и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (pH 2.3) равна 11.7 и 38.6 м²/г соответственно. Полученные результаты хорошо согласуются с размером кристаллитов указанных соединений. Для всех образцов Co_xWO_3 наблюдается мономодальное распределение пор с преобладанием микропор размером до 5 нм.

Для подтверждения чистоты и наличия функциональных групп, а также для определения локальной структуры полученных продуктов была использована ИК- и КР-спектроскопия. ИК-спектры образцов Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 и 2.3, в сравнении с $h\text{-WO}_3$ представлены на рис. 5а. Для $h\text{-WO}_3$ при 804 см⁻¹ наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения, описывающая колебания мостиковых валентных ко-

лебаний связей W–O–W. Допирование $h\text{-WO}_3$ ионами кобальта приводит к уширению указанной полосы и появлению дополнительных максимумов в интервале частот 567–871 см⁻¹, положение и форма полос которых хорошо согласуются с литературными данными [18, 20]. Мы полагаем, что такая трансформация ИК-спектров обусловлена искажениями кристаллической решетки, возникающими в результате допирования. Слабое плечо при 1404 см⁻¹ в ИК-спектрах Co_xWO_3 обусловлено деформационными колебаниями связей N–H и свидетельствует о наличии NH_4^+ -групп в решетке WO_3 . Для образца $h\text{-WO}_3$ указанная полоса поглощения практически не идентифицируется, поскольку она налагается на уширенную полосу поглощения вазелинового масла. Валентные колебания связей N–H отчетливо проявляются только для недопированного триоксида вольфрама поглощением при 3220 см⁻¹.

Очевидно, что катионы NH_4^+ , аналогично $h\text{-MoO}_3$ [29], играют ключевую роль в стабилизации гексагональной структуры триоксида вольфрама.

При удалении катионов NH_4^+ нагреванием $h\text{-WO}_3$ при температуре выше 500°C наблюдается перестройка кристаллической решетки образца с образованием WO_3 моноклинной модификации [30]. Слабые пики при 3442–3490 см⁻¹ и 1605–1611 см⁻¹ соответствуют валентным и деформационным колебаниям следовых количеств воды, адсорбируемой на поверхности образцов. КР-спектры образцов Co_xWO_3 , полученных при различных значениях pH рабочего раствора, в пределах областей гомогенности по кобальту подобны

(рис. 5б). Сильный пик при 766 см^{-1} описывает валентные колебания связей $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ [31]. Интенсивный пик при $950\text{--}954\text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями кратных связей $\text{W}=\text{O}$ [32]. Слабые полосы в интервале частот $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей $\text{W}-\text{O}$. Анализ полученных КР-спектров, хорошо согласующихся с данными для $h\text{-WO}_3$ [31, 32], подтверждает получение образцов Co_xWO_3 гексагональной сингонии.

Исследование оптических свойств Co_xWO_3 позволяет оценить его в качестве потенциального фотокатализатора. На рис. 6а приведены спектры поглощения Co_xWO_3 , синтезированного гидро-термальной обработкой реакционного раствора при pH 1.6 и 2.3 и содержащего максимальное количество иона-допанта. Спектры указанных соединений демонстрируют длинноволновое смещение максимума поглощения (красное смещение) по сравнению с $h\text{-WO}_3$. Интенсивная полоса поглощения описывает перенос заряда из валентной зоны $\text{O}2p$ в зону проводимости $\text{W}5d$ ($\text{O}2p \rightarrow \text{W}5d$) в октаэдрах $[\text{WO}_6]$. Измерения спектральных характеристик в УФ- и видимой областях спектра позволили определить край полосы поглощения, формирующегося непрямыми разрешенными переходами, и рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны синтезированных образцов (рис. 6б). Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны $h\text{-WO}_3$, $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ составляет 2.89, 1.86 и 1.79 эВ соответственно. Уменьшение оптической ширины запрещенной зоны обусловлено появлением дополнительных дефектов (дислокация, дефекты упаковки, кислородные вакансии и др.) при допировании кристаллической решетки WO_3 ионами кобальта [18]. Очевидно, что допирование $h\text{-WO}_3$ является универсальным подходом для получения эффективного фотокатализатора.

В качестве объекта фотокаталитической деструкции в присутствии катализаторов Co_xWO_3 использовали 1,2,4-ТХБ в метаноле. Поскольку для 1,2,4-ТХБ характерен максимум оптического поглощения в УФ-области [33], исследования фотодеградаций указанного хлорарена проводили в диапазоне длин волн $240\text{--}320\text{ нм}$, для которого данные по фотолизу с использованием соединений на основе оксида вольфрама отсутствуют. 1,2,4-ТХБ выбран в качестве репрезентативного хлорарена, поскольку он широко используется для производства гербицидов, пигментов и красителей, а также в качестве технологического растворителя и диэлектрической жидкости [34]. 1,2,4-ТХБ часто встречается в питьевой воде, накапливается в почве и подземных водах в результате промышленных загрязнений [34–37]. Использование в качестве растворителя метанола обусловлено хо-

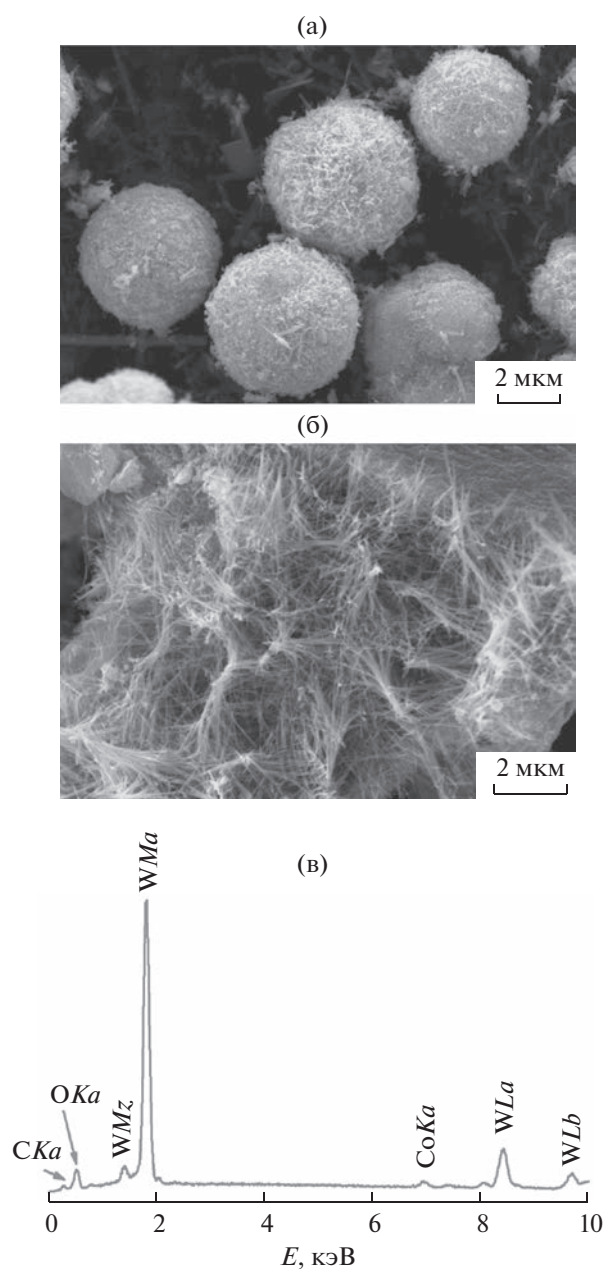


Рис. 3. СЭМ-изображения порошков Co_xWO_3 , синтезированных при pH 1.6 (а), 2.3 (б), и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа для $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (в). Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

рошей растворимостью в нем 1,2,4-ТХБ, что является необходимым условием для снятия кинетических затруднений при взаимодействии молекул хлорарена с поверхностью твердого катализатора. Кроме того, метанол при УФ-облучении легко распадается на радикальные частицы, что потенциально способствует гидродехлорированию (восстановлению) и разрушению хлораренов до безхлорных соединений.

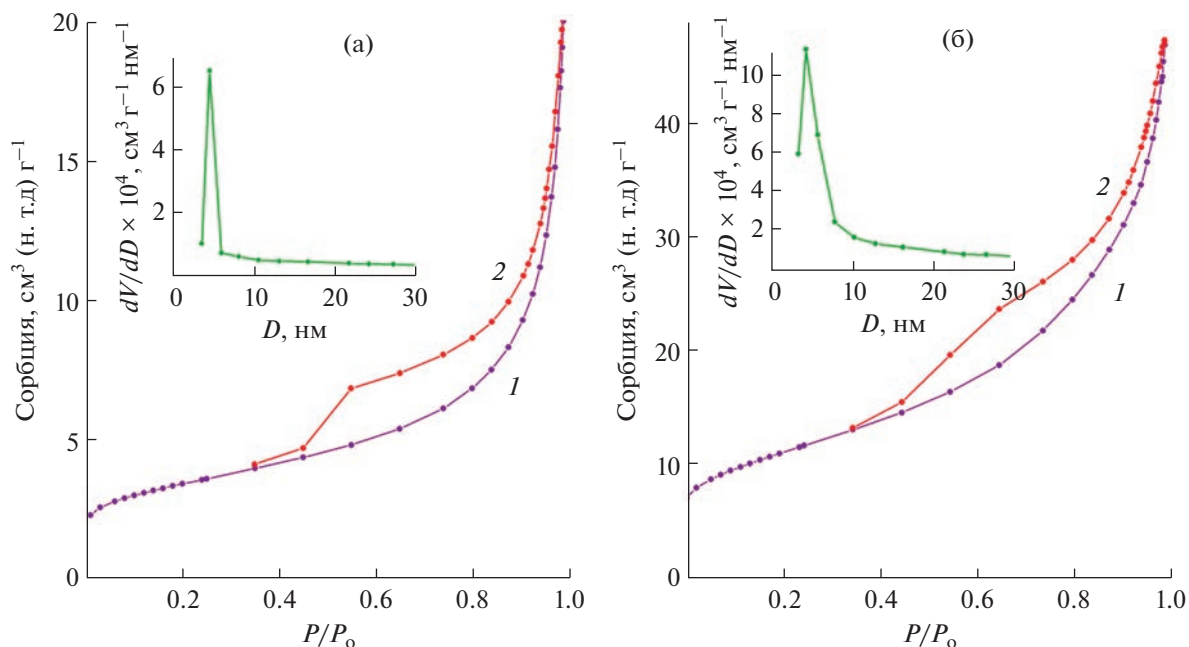


Рис. 4. Изотермы сорбции (1 – адсорбция, 2 – десорбция) и кривые распределения пор по размерам (вставки) $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (а) и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (б), полученных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

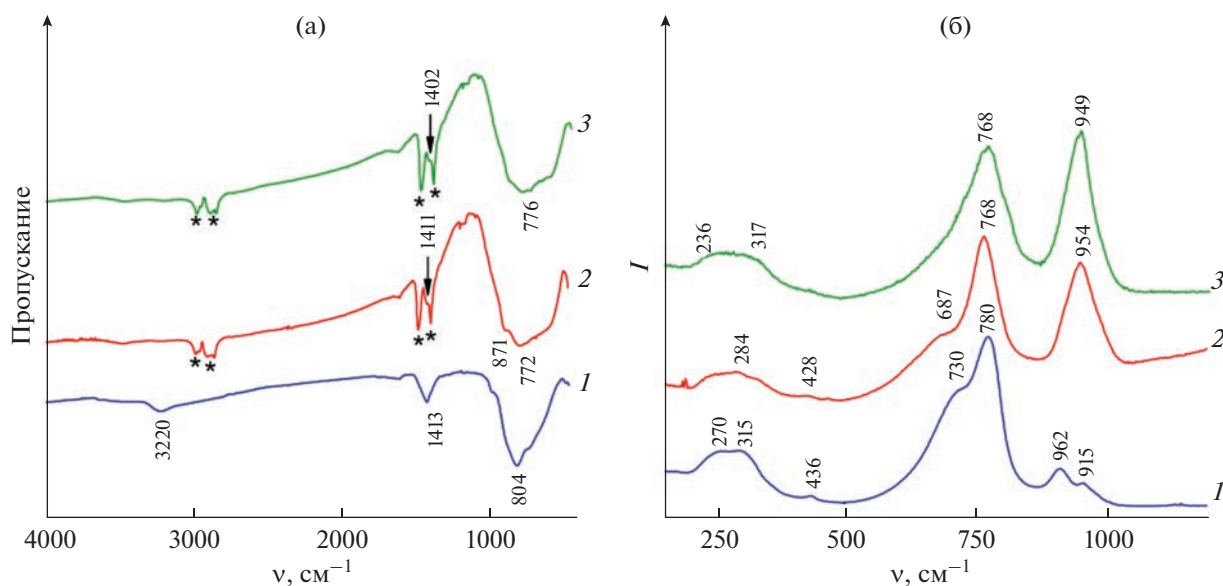


Рис. 5. ИК- (а) и КР-спектры (б) образцов $h\text{-WO}_3$ (1) и $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (2), $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно. Полосы вазелинового масла обозначены символом *.

В табл. 1 представлены результаты УФ-фотолиза 1,2,4-ТХБ в присутствии Co_xWO_3 в сравнении с $h\text{-WO}_3$. Анализ экспериментальных данных показывает, что фотодegradация 1,2,4-ТХБ в присутствии исследуемых катализаторов протекает примерно с одинаковой скоростью. Во всех слу-

чаях фотораспад 1,2,4-ТХБ характеризуется низкой селективностью и образованием большого числа соединений разных классов (табл. S1). Основным продуктом фотолиза является 1,4-дихлорбензол (~60%), что свидетельствует о меньшей прочности связи $\text{C}_{\text{Ar}}\text{—meta-Cl}$ в условиях

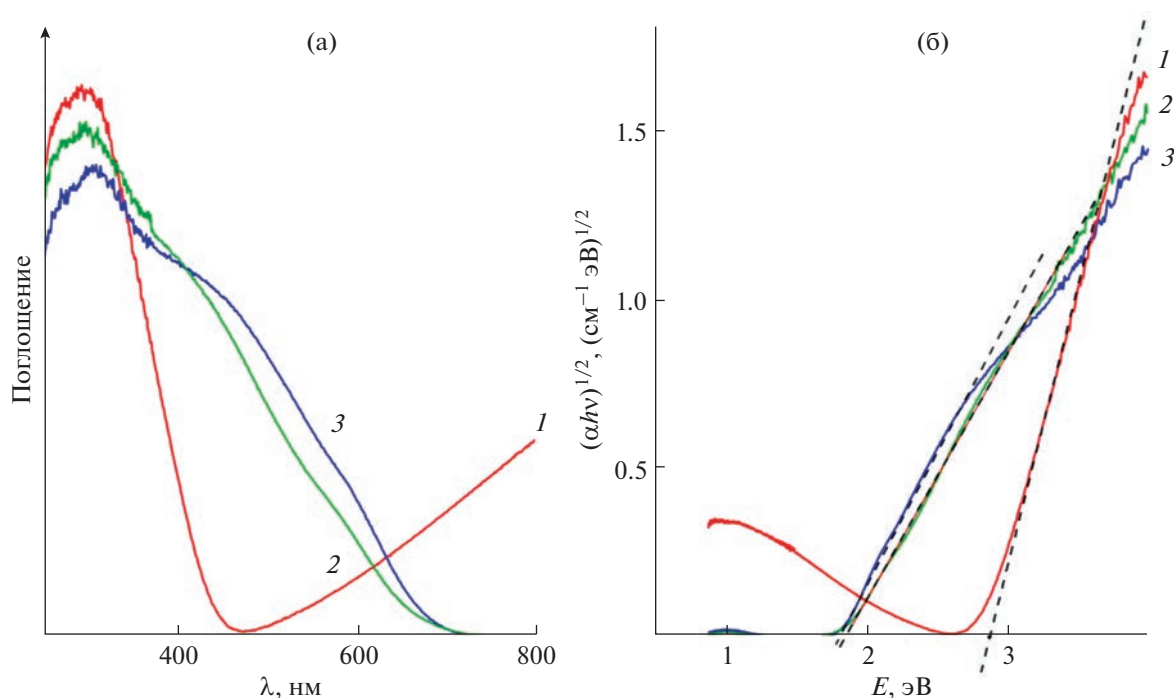


Рис. 6. Спектры поглощения в УФ- и видимом диапазонах (а) и зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотона (E) в области края поглощения (б) для образцов $h\text{-WO}_3$ (1) и $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (2), $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (3), синтезированных при pH 1.6 и 2.3 соответственно.

фотолиза по сравнению с $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-орто-Cl}$ (1,3-дихлорбензол, ~5%) и $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-пара-Cl}$ (1,2-дихлорбензол, ~0.5%). Установлено, что количество безхлорных соединений, образующихся в результате фотолиза, зависит от степени допирования WO_3 ионами кобальта. Наименьшее количество безхлорных соединений получено при тестировании катализатора $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$. Кроме того, в присутствии $\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ количество образовавшихся полихлорбифенилов, относящихся к стойким органическим загрязнителям, является минимальным по сравнению с $h\text{-WO}_3$ и $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$. Преимуществом синтезированных катализаторов является их высокая стабильность. Несмотря на высококислотную среду реакционной массы практически на всем

протяжении фотолиза, структурные и морфологические свойства синтезированных образцов Co_xWO_3 после фотолиза не изменялись (рис. S2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезирован твердый раствор внедрения на основе триоксида вольфрама гексагональной сингонии общей формулы Co_xWO_3 , где $0.01 \leq x \leq 0.09$. Автоклавная обработка реакционного раствора при pH 1.6 приводит к формированию агломерированных в микросферы частиц Co_xWO_3 с морфологией, подобной стержням, и удельной поверхностью 11.7 м²/г. Наиболее развитую удельную поверхность (38.6 м²/г) демонстрирует Co_xWO_3 , синтезированный при pH 2.3, частицы которого имеют нитевидную морфологию. Фотокаталитическая активность синтезированных $h\text{-WO}_3$ и Co_xWO_3 в УФ-области по отношению к 1,2,4-ТХБ не зависит от их морфологических особенностей и является практически одинаковой по показателям: скорость протекания фотолиза, уровень фотодegradации хлоарена, состав и количество продуктов фотодеструкции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с госзаданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

Таблица 1. Конверсия 1,2,4-ТХБ (%) в результате фотолиза в присутствии катализаторов на основе WO_3 в зависимости от времени УФ-облучения

Фотокатализатор	Время УФ-облучения, ч			
	25	50	75	100
$h\text{-WO}_3$ (pH 2.3)	66.9	89.3	97.2	99.2
$\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ (pH 2.3)	65.5	89.0	96.7	99.0
$\text{Co}_{0.08}\text{WO}_3$ (pH 1.6)	63.9	86.7	95.9	98.6

Фотолитические исследования проведены в рамках госзадания (№ АААА-А19-119012290113-8) с использованием оборудования ЦКП “Спектроскопия и анализ органических соединений”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограммы порошков WO_3 , синтезированных при pH 1.5 (1), 1. (2), 2 (3), 2.3 (4). Вертикальными линиями указаны позиции брегговских пиков для $h\text{-WO}_3$ (ICDD 85-2460).

Рис. S2. Дифрактограмма и СЭМ-изображение порошка $\text{Co}_{0.09}\text{WO}_3$ после фотолиза.

Таблица S1. Продукты фотодегградации 1,2,4-трихлорбензола (%) в присутствии катализаторов на основе оксида вольфрама в зависимости от времени УФ-облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng H., Ou J.Z., Strano M.S. et al. // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 12. P. 2175. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002477>
- Huang Z.-F., Song J., Pan L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 36. P. 5309. <https://doi.org/10.1002/adma.201501217>
- Бушкова Т.М., Егорова А.А., Хорошилов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 470.
- Bentley J., Desai S., Bastakoti B.P. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 36. P. 9241. <https://doi.org/10.1002/chem.202100649>
- Lei G., Lou C., Liu X. et al. // Sens. Actuators B. Chem. 2021. V. 341. № 15. P. 129996. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129996>
- Purushothaman K.K., Muralidharan G., Vijayakumar S. // Mater. Lett. 2021. V. 296. P. 129881. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129881>
- Zheng F., Xi C., Xu J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 772. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.085>
- Филиппова А.Д., Румянцев А.А., Баранчиков А.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 706.
- Murillo-Sierra J.C., Hernández-Ramírez A., Hinojosa-Reyes L. et al. // Chem. Eng. J. Adv. 2021. V. 5. P. 100070. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100070>
- Dong P., Hou G., Xi X. et al. // Environ. Sci.: Nano. 2017. V. 4. № 3. P. 539. <https://doi.org/10.1039/c6en00478d>
- Dutta V., Sharma S., Raizada P. et al. // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 1. P. 105018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105018>
- Razali N.A.M., Salleh W.N.W., Aziz F. et al. // J. Clean. Prod. 2021. V. 309. P. 127438. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127438>
- Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A. et al. // J. Environ. Manag. 2017. V. 198. № 2. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>
- Jacob K.A., Peter P.M., Jose P.E. et al. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 49. № 2. P. 1408. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.104>
- Song H., Li Y., Lou Z. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2015. V. 166–167. № 5. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.020>
- Solarska R., Alexander B.D., Braun A. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 26. P. 7780. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.016>
- Shannow R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Mehmood F., Iqbal J., Jan T. et al. // Vib. Spectr. 2017. V. 93. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.09.005>
- Sun S., Chang X., Li Z. // Mater. Charact. 2012. V. 73. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.005>
- Sivakarthik P., Thangaraj V., Parthibavarman M. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 8. P. 5990. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6274-7>
- Liu Z., Liu B., Xie W. et al. // Sens. Actuators B Chem. 2016. V. 235. P. 614. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.140>
- Shen K., Sheng K., Wang Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 501. P. 144003. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144003>
- Lim J.-C., Jin C., Choi M.S. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 20956. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.095>
- Hariharan V., Aroulmoji V., Prabakaran K. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.136>
- Kumar R.D., Karuppachamy S. // J. Alloys Compd. 2016. V. 674. P. 384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.074>
- Dalenjan F.A., Bagheri-Mohagheghi M.M., Shirpay A. // J. Solid State Electrochem. 2022. V. 22. № 2. P. 401. <https://doi.org/10.1007/s10008-021-05076-9>
- Jia Q., Ji H., Gao P. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 8. P. 5792. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3138-5>
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Moura J.V.B., Silveira J.V., da Silva Filho J.G. et al. // Vib. Spectrosc. 2018. V. 98. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.07.008>

30. *Szilágyi I.M., Wang L., Gouma P.-I. et al.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 3. P. 505.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.003>
31. *Szilágyi I.M., Madarász J., Pokol G. et al.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 12. P. 4116.
<https://doi.org/10.1021/cm800668x>
32. *Mohamed M.M., Salama T.M., Hegazy M.A. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 10. P. 4724.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.218>
33. *ThOny A., Rossi M.J.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1997. V. 104. № 1–3. P. 25.
34. *van Wijk D., Cohet E., Gard A. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 62. № 8. P. 1294.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.010>
35. *Zolezzi M., Cattaneo C., Tarazona J.V.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 9. P. 2920.
<https://doi.org/10.1021/es049214x>
36. *Horikoshi S., Minami D., Ito S. et al.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2011. V. 217. № 1. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.10.001>
37. *Dong W.H., Zhang P., Lin X.Y. et al.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 505. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.002>